



Chimica Moderna

di Oxtoby • Gillis • Butler

VI Edizione

adattamento a cura di

Stefano **Falcinelli**

Giacomo **Giorgi**

Marzio **Rosi**

Sabina **Alessi**

Federico **Bella**

Micheline **Catauro**

Clelia **Dispenza**

Emiliano **Laudadio**

Cristina **Leonelli**

Leonardo **Mattiello**

Candida **Milone**

Simona **Sabbatini**

Maurizia **Seggiani**



Accedi all'ebook e ai contenuti digitali

Espandi le tue risorse

un libro che **non pesa**
e si **adatta** alle dimensioni
del **tuo lettore!**



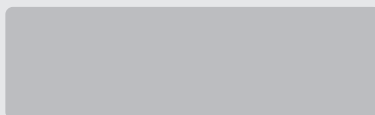
COLLEGATI AL SITO
EDISES.IT

ACCEDI AL
MATERIALE DIDATTICO

SEGUI LE
ISTRUZIONI

Utilizza il codice personale contenuto nel riquadro per registrarti al sito **edises.it** e attiva la tua **area riservata**. Potrai accedere alla **versione digitale** del testo e a ulteriore **materiale didattico**.

Scopri il tuo **codice personale** grattando delicatamente la superficie



Il volume NON può essere venduto, né restituito, se il codice personale risulta visibile.
L'**accesso al materiale didattico** sarà consentito **per 18 mesi**.

Per attivare i **servizi riservati**, collegati al sito **edises.it** e segui queste semplici istruzioni

Se sei registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- inserisci email e password
- inserisci le ultime 4 cifre del codice ISBN, riportato in basso a destra sul retro di copertina
- inserisci il tuo **codice personale** per essere reindirizzato automaticamente all'area riservata

Se non sei già registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- registrati al sito **edises.it**
- attendi l'email di conferma per perfezionare la registrazione
- torna sul sito **edises.it** e segui la procedura già descritta per *utenti registrati*



Ulteriori materiali e strumenti didattici sono accessibili dalla propria **area riservata** secondo la procedura indicata nel frontespizio.

Dalla sezione **materiali e servizi** della tua area riservata potrai accedere a:

- **Ebook**: versione digitale del testo in formato epub, standard dinamico che organizza il flusso di testo in base al dispositivo sul quale viene visualizzato. Fruibile mediante l'applicazione gratuita BookShelf, consente una visualizzazione ottimale su lettori e-reader, tablet, smartphone, iphone, desktop, Android, Apple e Kindle Fire. Sono qui forniti anche tutti i contenuti QR.
- **Software di simulazione** un vastissimo database di quesiti a risposta multipla per effettuare esercitazioni sull'**intero programma** o su **argomenti specifici**.
- **Tavola periodica interattiva**: tavola periodica che consente di conoscere in dettaglio le proprietà degli elementi con un clic.
- **Modelli molecolari interattivi**: libreria interattiva che permette di visualizzare e interagire con i modelli 3D delle molecole.
- **Risorse digitali integrate**: QR code per contenuti online supplementari. Lungo le pagine del testo sono presenti dei **QR code**, immediatamente visualizzabili su smartphone o tablet inquadrando il codice QR riportato alla pagina cartacea a cui si riferiscono. Potrai accedere a tali contenuti inserendo le tue credenziali solo al primo accesso (Login).

L'accesso ai contenuti digitali sarà consentito per **18 mesi**.

Chimica Moderna

di

DAVID W. OXTOBY Pomona College
H. P. GILLIS University of California – Los Angeles
LAURIE J. BUTLER The University of Chicago

VI edizione

Adattamento di

Stefano Falcinelli
Giacomo Giorgi
Marzio Rosi

Sabina Alessi
Federico Bella
Michelina Catauro
Clelia Dispenza
Emiliano Laudadio
Cristina Leonelli
Leonardo Mattiello
Candida Milone
Simona Sabbatini
Maurizia Seggiani



Titolo originale:

David W. Oxtoby, H.P. Gillis, Laurie J. Butler

Principles of Modern Chemistry, Eighth Edition

Copyright © 2016, 2012, 8ª edizione, Cengage Learning

Chimica Moderna di David W. Oxtoby, H.P. Gillis, Laurie J. Butler – VI edizione

Copyright © 2025, Edises Edizioni s.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

2029 2028 2027 2026 2025

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata

A norma di legge è vietata la riproduzione, anche parziale, del presente volume o di parte di esso con qualsiasi mezzo.

L'Editore

Fotocomposizione:

Fotocomposizione TPM S.a.s. – Città di Castello (PG)

Stampato presso la

PrintSprint S.r.l. - Napoli

per conto della

Edises Edizioni S.r.l. – Piazza Dante, 89 - Napoli

www.edises.it assistenza.edises.it

ISBN 978 88 3623 208 6

I curatori, l'editore e tutti coloro in qualche modo coinvolti nella preparazione o pubblicazione di quest'opera hanno posto il massimo impegno per garantire che le informazioni ivi contenute siano corrette, compatibilmente con le conoscenze disponibili al momento della stampa; essi, tuttavia, non possono essere ritenuti responsabili dei risultati dell'utilizzo di tali informazioni e restano a disposizione per integrare la citazione delle fonti, qualora incompleta o imprecisa.

Realizzare un libro è un'operazione complessa e, nonostante la cura e l'attenzione poste dagli autori e da tutti gli addetti coinvolti nella lavorazione dei testi, l'esperienza ci insegna che è praticamente impossibile pubblicare un volume privo di imprecisioni. Saremo grati ai lettori che vorranno inviarci le loro segnalazioni e/o suggerimenti migliorativi sulla piattaforma assistenza.edises.it.

Adattamento a cura di

Sabina Alessi	<i>Università degli Studi di Palermo</i>
Federico Bella	<i>Politecnico di Torino</i>
Michelina Catauro	<i>Università della Campania “Luigi Vanvitelli”</i>
Clelia Dispenza	<i>Università degli Studi di Palermo</i>
Stefano Falcinelli	<i>Università degli Studi di Perugia</i>
Giacomo Giorgi	<i>Università degli Studi di Perugia</i>
Emiliano Laudadio	<i>Università Politecnica delle Marche</i>
Cristina Leonelli	<i>Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia</i>
Leonardo Mattiello	<i>Università degli Studi di Roma “La Sapienza”</i>
Candida Milone	<i>Università degli Studi di Messina</i>
Marzio Rosi	<i>Università degli Studi di Perugia</i>
Simona Sabbatini	<i>Università Politecnica delle Marche</i>
Maurizia Seggiani	<i>Università di Pisa</i>

Coordinamento e revisione:

Stefano Falcinelli	<i>Università degli Studi di Perugia</i>
Giacomo Giorgi	<i>Università degli Studi di Perugia</i>
Marzio Rosi	<i>Università degli Studi di Perugia</i>

Hanno collaborato alle precedenti edizioni:

Antonio Aronne, Massimo Cametti, David Cappelletti, Tullio Caronna, Attilio Citterio, Aniello Costantini, Alberto Costanzo, Francesca Fontana, Claudia Graiff, Giuseppina Luciani, Pasquale Pernice, Isabella Natali Sora, Giuseppe Spadaro

Indice generale

I contenuti evidenziati con il retino azzurro sono consultabili scansionando il corrispondente QRcode.



UNITÀ I

INTRODUZIONE ALLO STUDIO DELLA CHIMICA MODERNA

Capitolo 1

L'atomo nella chimica moderna

1.1	La natura della chimica moderna	2
1.1.1	La conservazione della massa e dell'energia	4
1.1.2	Metodi macroscopici e modelli nanoscopici	4
1.2	Gli elementi: i mattoni costitutivi della materia	5
1.2.1	Sostanze e miscele	5
1.2.2	Gli elementi	7
1.3	Prove sperimentali indirette dell'esistenza degli atomi: leggi delle combinazioni chimiche	8
1.3.1	La legge di conservazione della massa	9
1.3.2	La legge delle proporzioni definite	10
1.3.3	La teoria atomica di Dalton	11
1.3.4	La legge delle proporzioni multiple	11
1.3.5	La legge di combinazione dei volumi	13
1.3.6	L'ipotesi di Avogadro	13
1.4	La struttura fisica dell'atomo	15
1.4.1	L'elettrolisi e l'esistenza degli ioni	15
1.4.2	Scariche luminose e raggi catodici	16
1.4.3	La carica negativa nell'atomo: gli elettroni	16
1.4.4	La carica positiva nell'atomo: il nucleo	20
1.4.5	Modello atomico planetario di Rutherford	22
1.5	Spettrometria di massa, isotopi e misura delle masse relative	23
1.5.1	Struttura del nucleo: protoni, neutroni e isotopi	25
1.6	La mole: contare le molecole pesando	26
1.6.1	Relazione fra le masse atomiche e la massa di campioni macroscopici: il numero di Avogadro	26
1.6.2	La mole	27
1.6.3	Densità e dimensioni molecolari	29

Capitolo 2

Formule chimiche, equazioni chimiche e resa di reazione

2.1	Formule empiriche e molecolari	34
2.2	Formule chimiche e composizione percentuale	35
2.2.1	Formula empirica e composizione percentuale	35
2.2.2	Determinazione della formula empirica da misure di composizione in massa	35
2.2.3	Determinazione della formula empirica dall'analisi elementare per combustione	36
2.2.4	Relazione tra formula empirica e formula molecolare	36
2.3	Bilanciamento delle equazioni chimiche	37
2.4	Relazioni di massa nelle reazioni chimiche	39
2.5	Reagente limitante e resa percentuale	41
2.5.1	Il reagente limitante	41
2.5.2	La resa percentuale	41

UNITÀ II

LEGAME CHIMICO E STRUTTURA MOLECOLARE

Capitolo 3

Gusci atomici e modelli classici del legame chimico

3.1	Rappresentazioni delle molecole	50
3.2	La tavola periodica	53
3.2.1	Descrizione generale delle proprietà fisiche e chimiche: gli elementi principali	54
3.3	Forze ed energia potenziale negli atomi	56
3.4	Energia di ionizzazione, modello atomico a gusci ed effetto schermo	62
3.4.1	Il modello a gusci dell'atomo	65
3.4.2	Il modello a guscio dell'atomo e le proprietà periodiche nel legame chimico	67
3.5	Affinità elettronica	69
3.6	Elettronegatività: la tendenza degli atomi ad attrarre elettroni nelle molecole	71
3.6.1	Scala di elettronegatività di Mulliken	72
3.6.2	Scala di elettronegatività di Pauling	73

3.7	Forze ed energia potenziale nelle molecole: formazione dei legami chimici	74
3.8	Il legame ionico	77
3.9	Il legame covalente e covalente polare	81
3.9.1	Lunghezza di legame	83
3.9.2	Energia di legame	84
3.9.3	Ordine di legame	84
3.9.4	Il legame covalente polare: elettronegatività e momento di dipolo	86
3.9.5	Momento di dipolo e percentuale di carattere ionico	86
3.10	Legami a coppie di elettroni e formule di Lewis per le molecole	88
3.10.1	Cariche formali	90
3.10.2	Disegnare le formule di struttura di Lewis	91
3.10.3	Formule di risonanza	92
3.10.4	Violazioni della regola dell'ottetto	93
3.11	La forma delle molecole: teoria della repulsione delle coppie elettroniche del guscio di valenza (VSEPR)	
3.12	Numeri di ossidazione	94
3.13	Nomenclatura dei composti inorganici	97
3.13.1	Nomi e formule dei composti ionici	97
3.13.2	Nomenclatura dei composti covalenti binari	99

Capitolo 4

Introduzione alla meccanica quantistica

4.1	Nozioni preliminari: onde e luce	106
4.1.1	La radiazione elettromagnetica	107
4.2	Prove sperimentali della quantizzazione dell'energia negli atomi	110
4.2.1	Radiazione di corpo nero e ipotesi quantistica di Planck	111
4.2.2	Gli spettri atomici e le transizioni tra gli stati energetici discreti	115
4.2.3	L'esperimento di Franck-Hertz e i livelli energetici degli atomi	117
4.3	Il modello atomico di Bohr: previsione dei livelli discreti di energia	119
4.3.1	Spettri atomici: interpretazione secondo il modello di Bohr	121
4.4	Prove sperimentali del dualismo onda-particella	123
4.4.1	L'effetto fotoelettrico	123
4.4.2	Le onde di de Broglie	126
4.4.3	Diffrazione di elettroni	127
4.4.4	Indeterminazione e incertezza: il principio di Heisenberg	131
4.5	L'equazione di Schrödinger	133
4.5.1	Origine dell'equazione di Schrödinger	133

4.5.2	Validità dell'equazione di Schrödinger	135
4.5.3	Interpretazione dell'energia nell'equazione di Schrödinger	135
4.5.4	Interpretazione della funzione d'onda nell'equazione di Schrödinger	135
4.5.5	Procedure per la risoluzione dell'equazione di Schrödinger	137

4.6	Trattazione quantomeccanica del sistema modello "particella nella scatola"
4.7	Un approfondimento Funzioni d'onda per particelle in scatole bi- e tridimensionali

Capitolo 5

Meccanica quantistica e struttura dell'atomo

5.1	L'atomo di idrogeno	142
5.1.1	I livelli energetici	143
5.1.2	Le funzioni d'onda	145
5.1.3	Dimensione e forma degli orbitali	148
5.1.4	Lo spin dell'elettrone	158
5.2	Modello a gusci per atomi polielettronici	
5.3	Il principio dell'Aufbau e la configurazione elettronica	159
5.3.1	Riempimento elettronico dall'elio all'argon	159
5.3.2	Metalli di transizione ed elementi successivi	162
5.4	Gusci atomici e tavola periodica: spettroscopia fotoelettronica	
5.5	Proprietà periodiche e struttura elettronica	164
5.5.1	Dimensioni degli atomi e degli ioni	164
5.5.2	Andamento periodico dell'energia di ionizzazione	165
5.5.3	Affinità elettronica	167

Capitolo 6

Meccanica quantistica e struttura molecolare

6.1	Descrizione quantistica del legame chimico	173
6.1.1	L'approssimazione di Born-Oppenheimer: nuclei lenti, elettroni veloci	175
6.2	Orbitali molecolari esatti per la molecola più semplice: H_2^+	177
6.2.1	Funzioni d'onda elettroniche per H_2^+	178
6.2.2	Natura del legame chimico in H_2^+	181
6.2.3	Riassunto: caratteristiche fondamentali della descrizione quantistica del legame chimico	182

6.3	Teoria degli orbitali molecolari e approssimazione della combinazione lineare degli orbitali atomici (LCAO) per H_2^+	183
6.3.1	Orbitali molecolari LCAO per H_2^+	184
6.3.2	L'energia di H_2^+ nell'approssimazione LCAO	186
6.4	Molecole biatomiche omonucleari: atomi del primo periodo	187
6.5	Molecole biatomiche omonucleari: atomi del secondo periodo	189
6.6	Molecole biatomiche eteronucleari	198
6.7	Considerazioni conclusive sul metodo LCAO per le molecole biatomiche	201
6.8	Teoria del legame di valenza e legame a coppia di elettroni	202
6.8.1	Legami singoli	202
6.8.2	Legami multipli	205
6.8.3	Molecole poliatomiche	206
6.9	Ibridizzazione degli orbitali nelle molecole poliatomiche	208
6.9.1	Ibridizzazione sp	208
6.9.2	Ibridizzazione sp^2	209
6.9.3	Ibridizzazione sp^3	211
6.9.4	Riassunto dei risultati dell'ibridizzazione	211
6.9.5	Ibridizzazione e coppie solitarie	212
6.9.6	Ibridizzazione e legami multipli nei composti organici del carbonio	213
6.10	Previsione delle strutture molecolari e della forma delle molecole	215
6.10.1	La forma delle molecole e le forze elettrostatiche	216
6.11	Applicazione combinata dei metodi LCAO e VB	
6.12	Riassunto e confronto tra i metodi LCAO e del legame di valenza	
6.13	Un approfondimento Proprietà degli orbitali molecolari esatti per H_2^+	

Capitolo 7

Il legame nelle molecole organiche

7.1	Raffinazione del petrolio e idrocarburi	223
7.2	Alcani a catena lineare	224
7.2.1	Alcani a catena lineare	224
7.2.2	Cicloalcani	226
7.2.3	Alcani a catena ramificata e isomeria	227
7.3	Alcheni e alchini	230
7.4	Idrocarburi aromatici	233
7.5	Fullereni	235
7.6	Gruppi funzionali e reazioni organiche	237
7.6.1	Alogenuri	237
7.6.2	Alcoli e fenoli	239
7.6.3	Eteri	241
7.6.4	Aldeidi e chetoni	242
7.6.5	Acidi carbossilici ed esteri	243
7.6.6	Ammine e ammidi	245
7.7	Pesticidi e farmaci	

Capitolo 8

Il legame nei composti dei metalli di transizione e nei complessi di coordinazione

8.1	La chimica dei metalli di transizione	249
8.1.1	Proprietà fisiche	249
8.1.2	Stati di ossidazione dei metalli di transizione	252
8.1.3	Acidi e basi "hard" e "soft"	254
8.2	Introduzione alla chimica di coordinazione	256
8.2.1	Formazione dei complessi di coordinazione	256
8.2.2	Nomenclatura dei composti di coordinazione	260
8.2.3	Reazioni di sostituzione dei ligandi	261
8.3	Struttura dei complessi di coordinazione	262
8.3.1	Geometrie ottaedriche	262
8.3.2	Geometrie planari-quadrate, tetraedriche e lineari	263
8.3.3	Strutture chirali	265
8.4	Teoria del campo cristallino: proprietà ottiche e magnetiche	266
8.4.1	Teoria del campo cristallino	266
8.4.2	Complessi planari-quadrati e tetraedrici	269
8.4.3	Proprietà magnetiche	271
8.5	Proprietà ottiche e serie spettrochimica	273
8.6	Il legame nei complessi di coordinazione	275
8.6.1	Teoria del legame di valenza	275
8.6.2	Teoria degli orbitali molecolari	277

UNITÀ III

DESCRIZIONE CINETICO-MOLECOLARE DEGLI STATI DELLA MATERIA

Capitolo 9

Lo stato gassoso

9.1	La chimica dei gas	291
9.2	Pressione e temperatura dei gas	293
9.2.1	Pressione e legge di Boyle	293
9.2.2	Temperatura e legge di Charles	297
9.3	La legge dei gas ideali	300
9.3.1	Calcoli chimici per i gas	302
9.4	Miscela di gas	302
9.5	La teoria cinetica dei gas	304
9.5.1	Il significato della temperatura	304
9.5.2	Distribuzione delle velocità molecolari	307
9.6	Gas reali: gli effetti delle forze intermolecolari	312
9.6.1	Equazione di stato di van der Waals	312
9.6.2	Forze intermolecolari	315

9.7	Un approfondimento Collisioni molecolari e processi cinetici	316
9.7.1	Collisioni fra molecole e pareti	316
9.7.2	Collisioni tra molecole	319
9.7.3	Cammino libero medio e diffusione	321

Capitolo 10

Solidi, liquidi e transizioni di fase

10.1	Proprietà di gas, liquidi e solidi: interpretazione molecolare	327
10.1.1	Volume molare	327
10.1.2	Compressibilità	328
10.1.3	Dilatazione termica	329
10.1.4	Fluidità e rigidità	330
10.1.5	Diffusione	330
10.1.6	Tensione superficiale	332
10.2	Le forze intermolecolari e la struttura molecolare	333
10.2.1	Le interazioni ione-ione	333
10.2.2	Le interazioni dipolo-dipolo	333
10.2.3	Le interazioni ione-dipolo	334
10.2.4	Le interazioni di dipolo indotto: polarizzabilità	334
10.2.5	Le interazioni dipolo indotto-dipolo indotto: forze di dispersione di London	335
10.2.6	Le forze di repulsione	335
10.2.7	Confronto tra le curve di energia potenziale	336
10.2.8	La forma delle molecole e le forze elettrostatiche	336
10.3	Le forze intermolecolari nei liquidi	338
10.3.1	I legami idrogeno	339
10.3.2	Le particolari proprietà dell'acqua	340
10.4	L'equilibrio di fase	342
10.5	Le transizioni di fase	344
10.6	I diagrammi di fase	346

Capitolo 11

Le soluzioni

11.1	La composizione delle soluzioni	353
11.1.1	La preparazione delle soluzioni	354
11.2	La natura delle specie disciolte	356
11.2.1	Le soluzioni acquose di specie molecolari	356
11.2.2	Le soluzioni acquose di specie ioniche (elettroliti)	357
11.3	Stechiometria delle reazioni in soluzione: le titolazioni acido-base	359
11.3.1	Le reazioni in soluzione	359
11.3.2	La titolazione	360
11.3.3	Nozioni di base sulle reazioni acido-base	361
11.3.4	La titolazione acido-base	
11.4	Stechiometria delle reazioni in soluzione: le titolazioni di ossido-riduzione	362

11.4.1	Nozioni di base sulle reazioni di ossido-riduzione (redox)	362
11.4.2	Bilanciamento delle reazioni di ossido-riduzione in soluzione acquosa	363
11.4.3	Il disproporzionamento	365
11.4.4	La titolazione redox	
11.5	Equilibri di fase in soluzione: soluti non volatili	366
11.5.1	Abbassamento della pressione di vapore	367
11.5.2	Innalzamento ebullioscopico	367
11.5.3	Abbassamento crioscopico	370
11.5.4	Pressione osmotica	372
11.6	Equilibri di fase in soluzione: soluti volatili	373
11.6.1	Legge di Henry	374
11.6.2	La distillazione	375
11.7	Le dispersioni colloidali	

UNITÀ IV

L'EQUILIBRIO NELLE REAZIONI CHIMICHE

Capitolo 12

Processi termodinamici e termochimica

12.1	Sistemi, stati e processi	385
12.2	Il primo principio della termodinamica: energia interna, lavoro e calore	389
12.2.1	Lavoro	389
12.2.2	Energia interna	391
12.2.3	Calore	391
12.2.4	Il primo principio della termodinamica	393
12.3	Capacità termica, calorimetria ed entalpia	395
12.3.1	Capacità termica e calore specifico	395
12.3.2	Trasferimento di calore a volume costante: bomba calorimetrica	396
12.3.3	Trasferimento di calore a pressione costante: entalpia	397
12.4	Applicazioni del primo principio della termodinamica ai processi dei gas ideali	398
12.4.1	Calore specifico dei gas ideali	398
12.4.2	Calore e lavoro per un gas ideale	400
12.5	I contributi molecolari all'energia interna e alla capacità termica	
12.6	Processi reversibili nei gas ideali	401
12.6.1	Processi isotermi	401
12.6.2	Processi adiabatici	403
12.7	Termochimica	405
12.7.1	Entalpie di reazione	406
12.7.2	Entalpie degli stati standard	410
12.7.3	Entalpie di legame	412
12.8	Un approfondimento – La distribuzione dell'energia molecolare	

Capitolo 13

Processi spontanei ed equilibrio termodinamico

13.1	La natura dei processi spontanei	418
13.2	Entropia e spontaneità: una interpretazione statistica molecolare	421
13.2.1	Spontaneità e moti molecolari	421
13.2.2	Entropia e moti molecolari	423
13.3	Entropia e calore: le basi sperimentali del secondo principio della termodinamica	425
13.3.1	Fondamenti del secondo principio della termodinamica	425
13.3.2	Definizione di entropia	426
13.4	Variazioni di entropia nei processi reversibili	427
13.4.1	ΔS_{sist} per processi isotermi	427
13.4.2	ΔS_{sist} per processi a temperatura variabile	429
13.4.3	ΔS dell'ambiente	430
13.5	Variazioni di entropia e spontaneità	430
13.6	Il terzo principio della termodinamica	433
13.6.1	Entropie degli stati standard	434
13.7	L'energia libera di Gibbs	435
13.7.1	Natura dei processi spontanei a T e P costanti	435
13.7.2	Energia libera di Gibbs e sue proprietà	436
13.7.3	Energia libera di Gibbs e transizioni di fase	437
13.7.4	Energia libera di Gibbs e reazioni chimiche	438
13.8	Un approfondimento Cicli di Carnot, rendimento ed entropia	

Capitolo 14

Equilibrio chimico

14.1	La natura dell'equilibrio chimico	444
14.1.1	Raggiungimento dell'equilibrio	444
14.1.2	Caratteristiche dello stato di equilibrio	446
14.2	La legge empirica di azione di massa	447
14.2.1	Legge di azione di massa per reazioni in fase gassosa	448
14.2.2	Legge di azione di massa per reazioni in soluzione	450
14.2.3	Legge di azione di massa per reazioni che coinvolgono sostanze pure in fasi diverse	451
14.3	Descrizione termodinamica dello stato di equilibrio	453
14.3.1	Reazioni fra gas ideali	453
14.3.2	Reazioni in soluzioni ideali	456
14.3.3	Reazioni che coinvolgono solidi e liquidi puri e fasi diverse: il concetto di attività	457
14.4	La legge di azione di massa per gli equilibri consecutivi e simultanei	459

14.4.1	Relazioni tra le espressioni di equilibrio	459
14.4.2	Equilibri consecutivi	461
14.5	Calcoli di equilibrio per reazioni in fase gassosa e reazioni eterogenee	461
14.5.1	Calcolo delle costanti di equilibrio dai dati di reazione	462
14.5.2	Calcolo della composizione all'equilibrio quando K è nota	463
14.6	La direzione dello spostamento nelle reazioni di equilibrio: descrizione empirica	465
14.6.1	Il quoziente di reazione	465
14.6.2	Gli effetti di fattori esterni su K : il principio di Le Châtelier	466
14.7	La direzione dello spostamento nelle reazioni di equilibrio: spiegazione termodinamica	470
14.7.1	Il valore della costante di equilibrio	470
14.7.2	Le variazioni di energia libera e il quoziente di reazione	470
14.7.3	Dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura	471
14.7.4	Dipendenza della pressione di vapore dalla temperatura	473
14.8	Distribuzione di una singola specie tra fasi immiscibili: processi di estrazione e di separazione	

Capitolo 15

Equilibri acido-base

15.1	Classificazione di acidi e basi	480
15.1.1	Acidi e basi di Arrhenius	480
15.1.2	Acidi e basi di Brønsted-Lowry	481
15.1.3	Acidi e basi di Lewis	483
15.1.4	Confronto fra le definizioni di Arrhenius, Brønsted-Lowry e Lewis	486
15.2	Proprietà di acidi e basi in soluzioni acquose: lo schema di Brønsted-Lowry	486
15.2.1	Autoionizzazione dell'acqua	486
15.2.2	Acidi e basi forti	487
15.2.3	La funzione pH	488
15.3	Forza di acidi e basi	489
15.3.1	Struttura molecolare e forza degli acidi	
15.3.2	Gli indicatori	494
15.4	Equilibri che coinvolgono acidi e basi deboli	496
15.4.1	Acidi deboli	496
15.4.2	Basi deboli	497
15.4.3	Idrolisi	497
15.5	Soluzioni tampone	499
15.5.1	Calcoli che riguardano l'azione tampone	499
15.5.2	Progettazione dei tamponi	500
15.6	Curve di titolazione acido-base	
15.7	Acidi poliprotici	

- 15.8** Acidi e basi organici: struttura e reattività
15.9 **Un approfondimento** Trattazione esatta degli equilibri acido-base

Capitolo 16

Equilibri di solubilità e precipitazione

- 16.1** La natura degli equilibri di solubilità 507
16.1.1 Le caratteristiche generali degli equilibri di solubilità 507
16.1.2 La solubilità dei solidi ionici 508
16.2 Equilibri ionici tra solidi e soluzioni 510
16.2.1 Solubilità e K_{ps} 512
16.3 Precipitazione e prodotto di solubilità 513
16.3.1 Precipitazione da soluzione 513
16.3.2 L'effetto dello ione comune 514
16.4 Effetti del pH sulla solubilità 516
16.4.1 Solubilità degli idrossidi 516
16.4.2 Solubilità dei sali di basi 517
16.5 Ioni complessi e solubilità
16.6 **Un approfondimento** Precipitazione selettiva di ioni

Capitolo 17

Elettrochimica

- 17.1** Celle elettrochimiche 522
17.1.1 Celle galvaniche 522
17.1.2 Celle elettrolitiche 524
17.1.3 Le leggi di Faraday 525
17.2 Potenziale di cella ed energia libera di Gibbs 527
17.2.1 Stati standard e potenziali di cella 528
17.2.2 Potenziali standard di riduzione 529
17.2.3 Agenti ossidanti e riducenti 532
17.2.4 Diagrammi dei potenziali di riduzione e disproporzionamento
17.3 Effetti della concentrazione ed equazione di Nernst 533
17.3.1 Misurazione delle costanti di equilibrio 534
17.3.2 pH-metri 536
17.4 Elettrochimica molecolare
17.5 Pile e celle a combustibile
17.6 Corrosione e sua prevenzione
17.7 Elettrometallurgia
17.8 **Un approfondimento** Elettrolisi dell'acqua e delle soluzioni acquose

UNITÀ V

VELOCITÀ DEI PROCESSI CHIMICI E FISICI

Capitolo 18

Cinetica chimica

- 18.1** Velocità delle reazioni chimiche 545
18.1.1 Misurazione delle velocità di reazione 546

- 18.2** Leggi cinetiche 548
18.2.1 Ordine di reazione 548
18.2.2 Leggi cinetiche integrate 551
18.3 Meccanismi di reazione 554
18.3.1 Reazioni elementari 554
18.3.2 Meccanismi di reazione 555
18.3.3 Cinetica ed equilibrio chimico 556
18.4 Meccanismi e velocità di reazione 558
18.4.1 Approssimazione dello stato stazionario
18.4.2 Reazioni a catena 561
18.5 Effetto della temperatura sulla velocità di reazione 562
18.5.1 Costanti di velocità per reazioni in fase gassosa 562
18.5.2 Coordinata di reazione e complesso attivato 564
18.6 Le teorie molecolari delle reazioni elementari
18.7 Reazioni in soluzione
18.8 La catalisi 566
18.8.1 Catalisi enzimatica
18.8.2 Cinetiche enzimatiche

Capitolo 19

Chimica nucleare

- 19.1** La radioattività
19.2 Struttura nucleare e processi di decadimento nucleare
19.3 Relazione tra massa ed energia
19.4 Cinetica del decadimento radioattivo
19.5 Radiazioni in biologia e medicina
19.6 Fissione nucleare
19.7 Fusione nucleare e nucleosintesi
19.8 **Un approfondimento** Il modello a strati del nucleo

Capitolo 20

Spettroscopia molecolare e fotochimica: l'interazione delle molecole con la luce

- 20.1** Introduzione alla spettroscopia molecolare
20.2 Metodi sperimentali in spettroscopia molecolare
20.3 Spettroscopia rotazionale e vibrazionale
20.4 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare
20.5 Spettroscopia elettronica e processi di rilassamento degli stati eccitati
20.6 Introduzione alla chimica dell'atmosfera
20.7 La fotosintesi
20.8 **Un approfondimento** La relazione di Einstein sulle radiazioni e i laser

UNITÀ VI

MATERIALI

Capitolo 21

Strutture e legami nei solidi

- 21.1 Simmetria cristallina e cella unitaria
- 21.2 Strutture cristalline
- 21.3 Forze di coesione nei solidi
- 21.4 Difetti in strutture solide e solidi amorfi
- 21.5 **Un approfondimento** – Energie reticolari dei cristalli

Capitolo 22

Materiali inorganici

- 22.1 I minerali: materiali inorganici presenti in natura
- 22.2 Proprietà dei materiali ceramici
- 22.3 Ceramici a base di silicati
- 22.4 Ceramici non silicati
- 22.5 Conduzione elettrica nei materiali
- 22.6 Teoria delle bande di conduzione
- 22.7 Semiconduttori
- 22.8 Pigmenti e fosfori: schermi ottici

Capitolo 23

Materiali polimerici e materia condensata soffice

- 23.1 Reazioni di polimerizzazione per polimeri sintetici
- 23.2 Applicazioni dei polimeri sintetici
- 23.3 Cristalli liquidi
- 23.4 Polimeri naturali

Appendici A.1

- A. Notazione scientifica ed errore sperimentale A.2
- B. Unità del SI, conversione di unità e nozioni di fisica utili per la chimica generale A.9
- C. Matematica per la chimica generale A.21
- D. Proprietà chimiche termodinamiche standard A.37
- E. Potenziali standard di riduzione a 25°C A.45
- F. Proprietà fisiche degli elementi A.47
- G. Soluzioni degli esercizi A.56

Indice/Glossario

I.1



Eventuali correzioni ed errori di stampa saranno pubblicati nella sezione Aggiornamenti-Errata corregge, consultabile nella scheda del libro sul sito edises.it o inquadrando il codice QR.

Applicazioni

Collegamento con le nanotecnologie: Ottenere immagini di atomi, molecole e reazioni chimiche mediante la microscopia a scansione ad effetto tunnel	QR 1.2	Problema di riepilogo: Il titanio nell'industria	43
Collegamento con l'ingegneria chimica: La produzione di acido solforico	QR 2.2	Problema di riepilogo: Struttura e legame negli ossidi e perossidi metallici	100
Collegamento con l'analisi strumentale: La spettrometria di massa	QR 3.1	Problema di riepilogo: Molecole con legami coniugati nei coloranti e nei materiali biologici	137
Collegamento con l'analisi strumentale: La spettroscopia molecolare	QR 3.3	Problema di riepilogo: Gli atomi nello spazio interstellare	168
Collegamento con l'analisi strumentale: Spettroscopia fotoelettronica	QR 6.2	Problema di riepilogo: Lo iodio nella dieta umana	219
Collegamento con la biologia: Gruppi funzionali nelle proteine	QR 7.2	Problema di riepilogo: Il platino	284
Collegamento con la biologia: Complessi di coordinazione nelle proteine con il gruppo eme	QR 8.2	Problema di riepilogo: Il perclorato d'ammonio come combustibile per razzi	323
Collegamento con l'Ingegneria chimica nucleare: Arricchimento dell'uranio per alimentare i reattori nucleari	QR 9.2	Problema di riepilogo: Le leghe del bismuto e le loro applicazioni	349
Collegamento con la Biologia – L'emoglobina e il trasporto di ossigeno	QR 14.2	Problema di riepilogo: Produzione dello sciroppo d'acero	378
Collegamento con la biologia – Il sistema tampone del plasma sanguigno	QR 15.6	Problema di riepilogo: Il metanolo come sostituto della benzina	414
		Problema di riepilogo: La purificazione del nichel dai suoi minerali	440
		Problema di riepilogo: Produzione di acido solforico	474
		Problema di riepilogo: Le piogge acide	503
		Problema di riepilogo: I carbonati minerali nell'acqua dolce e nell'acqua di mare	518
		Problema di riepilogo: Il manganese: un reagente versatile e un minerale essenziale	539
		Problema di riepilogo: Cinetiche del solfito e del solfato nella chimica dell'atmosfera	569

Prefazione

Questo libro si rivolge a studenti universitari e dei corsi avanzati di Chimica generale che desiderano comprendere e interpretare gli eventi chimici a livello molecolare. La trattazione privilegia un approccio strutturale, incentrato sulla relazione tra struttura ed energia, per fornire una chiave di lettura coerente di tutti i fenomeni chimici. La presentazione della struttura molecolare avviene fin dalle prime unità, per poi essere richiamata sistematicamente nell'esposizione degli argomenti successivi.

L'organizzazione segue uno schema logico "dal macro al micro", articolato in unità tematiche modulari che favoriscono una flessibile sequenza didattica. Il linguaggio, chiaro e moderno, mantiene il rigore scientifico necessario ma accompagna lo studente nell'apprendimento anche dei concetti più complessi, grazie a un impianto didattico consolidato.

Ogni capitolo include un'introduzione mirata, esempi svolti, sintesi dei concetti chiave, equazioni fondamentali e un riepilogo delle abilità acquisite. Gli esercizi, basati su dati reali, guidano lo studente nello sviluppo dell'intuizione chimica e delle capacità di calcolo.

Il volume mira a sviluppare una solida preparazione scientifica e a fornire gli strumenti concettuali e quantitativi necessari per affrontare con consapevolezza lo studio della chimica moderna.

Novità: contenuti online

Per rendere la consultazione più agevole e migliorare la fruibilità del testo, numerosi contenuti sono stati trasferiti online e sono ora accessibili tramite QR code collocati lungo le pagine del volume.

I materiali digitali disponibili comprendono: **Soluzioni degli esempi, Paragrafi integrativi, Inserti, Riassunti di fine capitolo, elenchi di Concetti e abilità acquisite, Esercizi aggiuntivi**, nonché i **Capitoli 19, 20, 21, 22, 23**.

Queste risorse completano il percorso di studio e valorizzano l'interazione tra la teoria trattata nel volume e le sue applicazioni.

Caratteristiche del testo

Livello matematico

Questo libro presuppone che gli studenti posseggano, dalle scuole superiori, una solida preparazione in algebra e geometria analitica. I concetti di pendenza e area sono introdotti nei contesti fisici e chimici in cui emergono, e le notazioni del calcolo differenziale e integrale sono utilizzate solamente quando necessarie. Il testo fornisce gli strumenti utili per la comprensione dei metodi matematici. Questi, infatti, sono introdotti quando richiesti per un'applicazione e nell'Appendice C è proposta un'introduzione (o ripasso) più esaustiva dei concetti necessari.

Le equazioni chiave sono evidenziate in colore e numerate sul lato destro della colonna di testo. Gli studenti dovrebbero fare pratica utilizzandole per i calcoli chimici. Molte di queste equazioni evidenziate appaiono di nuovo in un paragrafo speciale (Equazioni chiave) accessibile tramite QR code. Altre equazioni, così come i passaggi matematici nelle derivazioni intermedie, sono meno essenziali e non sono evidenziate.

Esempi svolti

Questo testo include esempi svolti che illustrano i metodi di risoluzione applicati ai problemi chimici. Gli esempi sono inseriti immediatamente dopo la presentazione dei principi corrispondenti e in ciascun box sono riportati i riferimenti a problemi analoghi di fine capitolo. Le soluzioni di questi esempi sono accessibili tramite QR code.

Approfondimenti

I paragrafi intitolati *Un approfondimento* forniscono agli studenti una discussione delle origini fisiche del comportamento chimico. Il materiale che essi presentano è talvolta più avanzato sotto il profilo matematico rispetto al testo principale del libro. Il materiale fornito in questi paragrafi permette ai docenti di definire più liberamente ampiezza e profondità del corso per raggiungere obiettivi specifici.

Parole chiave

Le parole chiave sono presentate in grassetto la prima volta che sono utilizzate. Nel Glossario/Indice, inoltre, sono fornite le definizioni per la maggior parte di questi termini, per una rapida consultazione.

Gli inserti "Collegamento con..."

Gli inserti "Collegamento con..." altre branche della scienza, dell'ingegneria e della medicina discutono una ricca serie di esempi di applicazioni dei principi della chimica.

Riassunto del capitolo

In fondo a ogni capitolo, accessibile tramite QR code, è proposto un riassunto che ripercorre i temi principali del capitolo con un approccio retrospettivo. Questo completa il passaggio introduttivo all'inizio del capitolo con il risultato di met-

terne in evidenza l'importanza. Il riassunto è il primo di quattro elementi di fine capitolo che rappresentano un insieme completo di strumenti per organizzare, studiare e valutare le competenze sui contenuti del capitolo.

Problema di riepilogo

Alla fine di ciascun capitolo è presentato un problema di riepilogo, una caratteristica distintiva di questo corso fin dagli inizi, che concentra l'attenzione su un problema di interesse chimico e utilizza gli argomenti presentati nel capitolo per risolverlo. La risoluzione fornisce uno strumento utile per il ripasso e aiuta gli studenti ad applicare i principi, preparandoli a risolvere i problemi che seguiranno.

Concetti e abilità acquisite

Ogni capitolo si conclude con un elenco dei concetti e delle abilità acquisite in ciascun paragrafo del capitolo con lo scopo di agevolare il ripasso degli studenti (accessibile tramite QR code). Nell'elenco sono inclusi i riferimenti ai paragrafi in cui l'argomento è stato trattato, una sintesi dei contenuti essenziali, le equazioni chiave per ciascun argomento, i riferimenti agli esercizi di fine capitolo che permettono di verificare la padronanza acquisita. Per i nostri studenti questi elementi sono di grande aiuto per l'autovalutazione e il ripasso.

Gli esercizi

A fine capitolo sono presenti:

- gli Esercizi, le cui soluzioni sono riportate nell'Appendice G;
- Altri esercizi senza soluzione, accessibili tramite QR code.

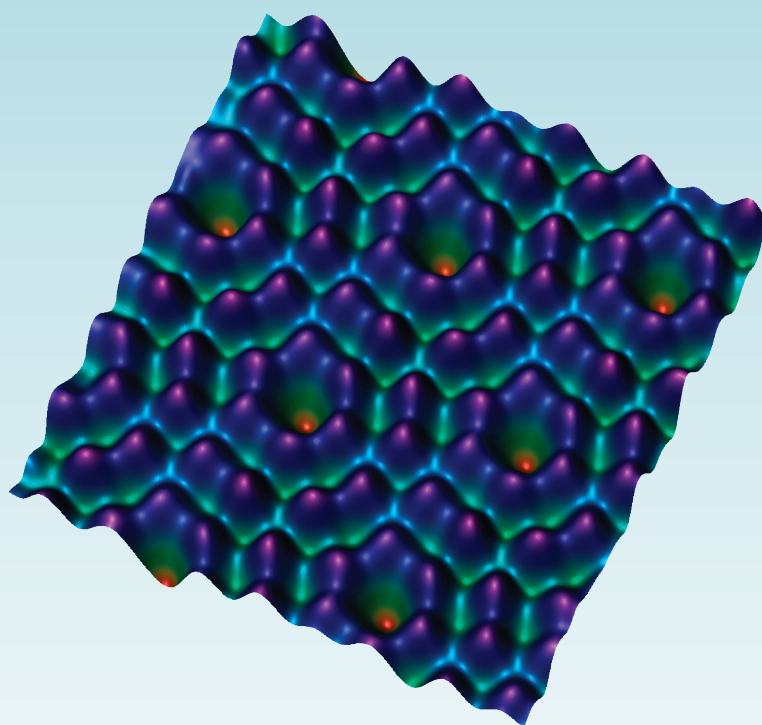
Appendici

Le Appendici A, B, e C sono importanti dal punto vista didattico. L'Appendice A presenta l'errore sperimentale e la notazione scientifica. L'Appendice B presenta il Sistema Internazionale (SI) di unità di misura impiegato in tutto il testo e descrive i metodi usati per convertire le unità. L'Appendice B fornisce, inoltre, un breve riassunto di alcune nozioni basilari della fisica, che possono essere particolarmente utili agli studenti per comprendere i concetti introdotti nei Capitoli 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 17 e 18. L'Appendice C fornisce un ripasso di matematica per la chimica generale. Le Appendici D, E ed F sono elenchi di dati termodinamici, elettrochimici e fisici.

Indice/Glossario

L'Indice/Glossario in fondo al libro fornisce brevi definizioni dei termini chiave e il rimando alle pagine in cui essi appaiono.

Introduzione allo studio della chimica moderna



Per gent. conc. di Wilson Ho, University of California, Irvine. Reprinted by permission of Physical Review Letters. Fig 1. vol. 79, 4397-4400. © 1997 by the American Physical Society

Immagine della superficie di un cristallo di silicio ottenuta per microscopia a scansione ad effetto tunnel (STM). I singoli atomi di silicio appaiono come sporgenze violette sul fondo. La superficie è stata pulita sotto ultra-alto vuoto per rimuovere tutti gli atomi delle impurità; l'immagine è stata ottenuta a temperatura molto bassa (-220°C) per ottenere l'alta risoluzione desiderata. Sono visibili due tipi di atomi di silicio sulla superficie: atomi agli "angoli", che formano anelli esagonali attorno ad un buco nello strato superficiale, e atomi "centrali" che appaiono come coppie distribuite attorno agli anelli esagonali.

6

CAPITOLO

Meccanica quantistica e struttura molecolare

- 6.1 Descrizione quantistica del legame chimico
- 6.2 Orbitali molecolari esatti per la molecola più semplice: H_2^+
- 6.3 Teoria degli orbitali molecolari e approssimazione della combinazione lineare degli orbitali atomici (LCAO) per H_2^+
- 6.4 Molecole biatomiche omonucleari: atomi del primo periodo
- 6.5 Molecole biatomiche omonucleari: atomi del secondo periodo
- 6.6 Molecole biatomiche eteronucleari
- 6.7 Considerazioni conclusive sul metodo LCAO per le molecole biatomiche
- 6.8 Teoria del legame di valenza e legame a coppia di elettroni
- 6.9 Ibridizzazione degli orbitali nelle molecole poliatomiche
- 6.10 Previsione delle strutture molecolari e della forma delle molecole
- 6.11 Applicazione combinata dei metodi LCAO e VB
- 6.12 Confronto tra i metodi LCAO e del legame di valenza
- 6.13 **Un approfondimento...**
Proprietà degli orbitali molecolari esatti di H_2^+

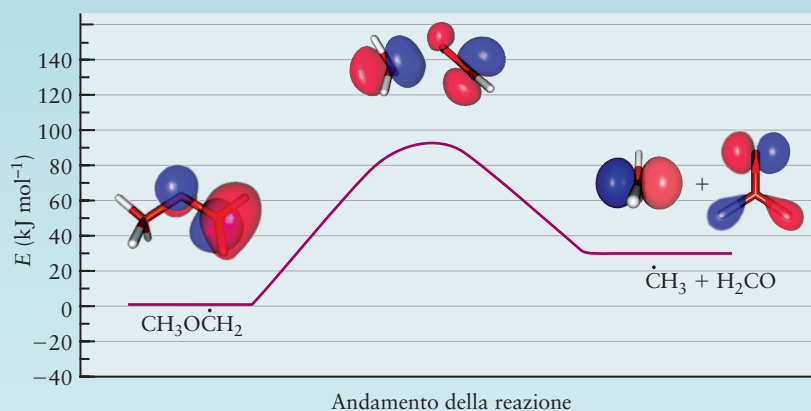


Diagramma di energia potenziale per la decomposizione del radicale metilmetossido, un intermedio importante nella combustione dell'etere dimetilico. Metodi molto accurati di chimica quantistica computazionale sono stati utilizzati per calcolare le strutture e le energie relative delle specie mostrate in figura. (Per gentile concessione del Prof. Emily Carter, Princeton)

I chimici sono interessati a comprendere le interazioni atomiche che portano alla formazione di molecole e strutture solide estese, le interazioni tra molecole, e, soprattutto, la reattività chimica. La meccanica quantistica fornisce una solida base concettuale per la comprensione di questi fenomeni, che implicano tutti il legame chimico.

Il concetto di legame chimico come strumento per tenere insieme gli atomi nelle molecole fu formulato verso la metà del XIX secolo. Attorno al 1860, i chimici August Wilhelm Hofmann e Edward Frankland nelle loro lezioni alle Università di Berlino e Londra utilizzarono dei modelli tridimensionali costruiti con palline di legno colorate per descrivere la struttura delle molecole. Nel 1875 il chimico olandese Jacobus van't Hoff divulgò questi nuovi concetti in un libro intitolato *La chimica nello spazio* e già nel 1885 la rappresentazione tridimensionale delle molecole era universalmente accettata.

Oggi la chimica è una scienza evoluta, pienamente integrata con le moderne tecnologie informatiche, ed i chimici possono fare ricorso a diversi strumenti di rappresentazione grafica computerizzata per descrivere, nei suoi vari aspetti, la struttura molecolare. Ciò nonostante, ancora oggi molti chimici continuano ad utilizzare, come supporto alla comprensione e rappresentazione della struttura molecolare, i modelli “a palline e bastoncini”, nei quali le palline rappresentano gli atomi e i bastoncini i legami chimici. La geometria molecolare è definita dalla lunghezza dei legami tra i nuclei atomici e dall’ampiezza degli angoli tra i legami (si vedano le Figure 3.1 e 3.24).

Dopo la scoperta dell’elettrone da parte di J.J. Thomson nel 1897 e, soprattutto, dopo la formulazione da parte di Ernest Rutherford del modello planetario dell’atomo nel 1912, i fisici ed i chimici cercarono di spiegare il legame chimico come una particolare disposizione degli elettroni intorno ai nuclei. Ad esempio, G.N. Lewis ipotizzò che gli elettroni fossero “localizzati” a coppie per formare i legami covalenti tra i nuclei. Queste coppie elettroniche non sono esplicitamente incluse nella descrizione della struttura molecolare. Gli elettroni generano le forze attrattive che tengono uniti gli atomi di una molecola in una geometria definita da un insieme specifico di distanze e di angoli di legame, contrastando le forze repulsive che tendono ad allontanare i nuclei. In che modo gli elettroni tengano la molecola unita può essere spiegato solo utilizzando la meccanica quantistica, come vedremo nel Paragrafo 6.1.

Oggi, la chimica quantistica ci permette di avere ottime soluzioni approssimate dell’equazione di Schrödinger per le molecole, ma, soprattutto, fornisce nuovi concetti per comprendere e descrivere i legami chimici, la struttura molecolare e la reattività chimica. La descrizione quantistica del legame chimico giustifica il modello a coppie di elettroni, ne mostra i limiti di validità e indica come andare oltre tale modello. Essa costituisce la base per tutta la chimica strutturale moderna.

Questo capitolo inizia con la descrizione quantistica del legame chimico e quindi applica questa descrizione alla più semplice molecola esistente, H_2^+ , che contiene un solo elettrone. L’equazione di Schrödinger per il moto dell’elettrone nella molecola H_2^+ può essere risolta in maniera esatta e le sue soluzioni possono essere usate per illustrare le caratteristiche generali degli **orbitali molecolari (MO)**, dall’inglese *Molecular Orbital*), cioè le funzioni d’onda monoelettroniche che descrivono la struttura elettronica delle molecole. Così come abbiamo usato gli **orbitali atomici (AO)**, dall’inglese *Atomic Orbital*) dell’atomo d’idrogeno come base di partenza per degli AO approssimati di atomi complessi, possiamo usare gli orbitali molecolari della molecola H_2^+ per sviluppare MO approssimati per molecole più complesse.

Sulla base di queste considerazioni, saranno presi in esame due diversi metodi per costruire le funzioni d’onda molecolari approssimate a partire dagli orbitali atomici: il **metodo della combinazione lineare degli orbitali atomici (LCAO, Linear Combination of Atomic Orbital)** e il **metodo del legame di valenza (VB, Valence Bond)**. Il metodo LCAO genera degli orbitali molecolari *delocalizzati* sull’intera molecola e costruisce le configurazioni elettroniche delle molecole usando un principio di Aufbau analogo a quello usato per gli atomi. Invece, il metodo VB descrive il legame basandosi sul concetto di coppie elettroniche *localizzate* tra coppie di atomi e fornisce una giustificazione quantomeccanica delle formule di struttura di Lewis e della teoria della repulsione tra coppie elettroniche di valenza (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*, VSEPR; si veda Capitolo 3). Applicheremo entrambi i metodi per descrivere la struttura molecolare e il legame chimico di molte molecole. A conclusione del capitolo saranno messi a confronto i metodi LCAO e VB, mostrando come ciascuno di essi rappresenti un punto di partenza per lo sviluppo dei moderni metodi di calcolo della chimica quantistica. Questi metodi oggi sono sufficientemente accurati e facili da usare e sono ormai comuni strumenti di lavoro per l’attività didattica e di ricerca di ogni chimico.

Lo scopo principale di questo capitolo è di far comprendere che quando due atomi si avvicinano tra loro e formano un legame, le loro densità elettroniche cominciano a sovrapporsi e a formare una nuova distribuzione di densità elettronica caratteristica della molecola. Sarà mostrato come utilizzare le funzioni

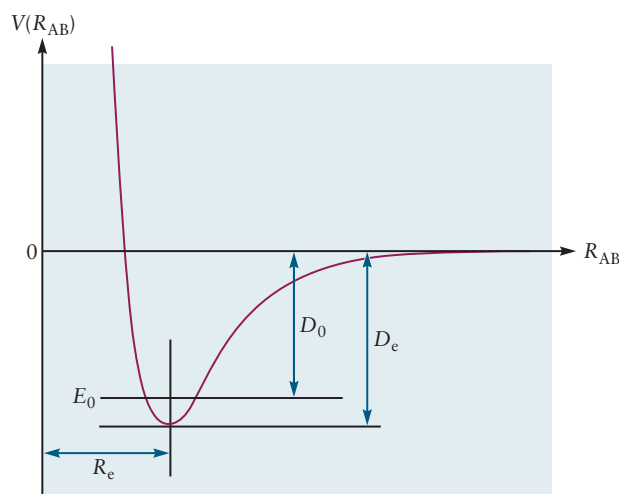
d'onda degli elettroni inizialmente localizzati sui singoli atomi per ottenere le nuove funzioni d'onda che rappresentano i legami chimici delle molecole.

6.1 Descrizione quantistica del legame chimico

Si immaginino due atomi di H (contrassegnati con A e B), inizialmente distanti l'uno dall'altro ed in avvicinamento relativo per dar luogo all'eventuale formazione di un legame chimico. È noto dal Capitolo 3 che il legame si formerà solo se la molecola risultante avrà energia più bassa della coppia di atomi isolati. Si segua questo processo diagrammando l'energia potenziale degli atomi al diminuire della distanza relativa, R_{AB} , utilizzando i metodi sviluppati nei Paragrafi 3.3 e 3.7 come mostrato nella Figura 6.1. (Questa curva è già stata descritta, in termini più generali ed intuitivi, nella Figura 3.20). L'energia del sistema, quando i due atomi si trovano a notevole distanza, è posta uguale a zero. Quando i due atomi si avvicinano, l'energia potenziale diminuisce (diventa negativa) per effetto delle forze attrattive tra gli atomi. A distanze ancora più ravvicinate, l'energia potenziale diventa positiva per effetto delle forze repulsive tra gli atomi. A distanze intermedie, ma piccole, le interazioni attrattive tra gli atomi prevalgono su quelle repulsive e l'energia potenziale è negativa; si raggiunge il minimo della curva quando le forze repulsive bilanciano esattamente quelle attrattive. Questo minimo indica la formazione del legame chimico. Il valore di energia potenziale in corrispondenza del minimo rappresenta la stabilizzazione della molecola rispetto agli atomi isolati. La differenza tra il valore di questo minimo di energia e quello dei due atomi isolati è l'energia che deve essere fornita alla molecola per rompere il legame e separare gli atomi. Questo valore, che è positivo, è chiamato energia di dissociazione del legame ed è indicato con D_e o ΔE_d . La distanza R_e in corrispondenza del minimo di energia è la distanza di equilibrio del legame. Per la molecola di idrogeno, H_2 , l'energia di dissociazione del legame D_e è 458 kJ mol^{-1} o $4.75 \text{ eV molecola}^{-1}$, mentre misure sperimentali mostrano che la distanza di legame è 0.74 \AA .

L'energia totale della molecola è quantizzata, pertanto si possono visualizzare una serie di livelli energetici sovrapposti alla curva di energia potenziale. Proprio come per il modello della "particella in una scatola" (si veda Paragrafo 4.6), il principio di indeterminazione richiede che ci sia un valore di **energia di punto zero** per la molecola. Questo rappresenta il più basso valore permesso dell'energia totale ed è rappresentato dalla linea E_0 . Poiché l'energia di punto zero non può essere mai rimossa dalla molecola, essa definisce la quantità di energia effettivamente necessaria per rompere il legame. Facendo riferimento all'energia di punto zero, l'**energia di dissociazione del legame** è definita come D_0 . Sebbene sia D_0 che D_e siano chiamate energie di dissociazione, solo la prima può essere misurata sperimentalmente ed è l'energia necessaria per dissociare la molecola. D_e invece è

FIGURA 6.1 Rappresentazione schematica dell'energia potenziale di due atomi di idrogeno in funzione della loro distanza. Al diminuire della distanza, l'energia potenziale raggiunge un valore minimo di -458 kJ mol^{-1} alla distanza di 0.74 \AA . Il valore di D_0 per H_2 è 432 kJ mol^{-1} equivalente a $4.48 \text{ eV molecola}^{-1}$.



utile come parametro per costruire le curve di energia potenziale modello ed ottimizzare teoricamente la geometria molecolare. L'energia di dissociazione del legame D_0 per H_2 è 432 kJ mol^{-1} (misurata sperimentalmente e calcolata con la meccanica quantistica); è minore di D_e e la differenza è l'energia di punto zero di H_2 come mostrato nella Figura 6.1. (Se si considera la dissociazione di una molecola poliatomiche, D_0 è la differenza tra il più basso stato quantistico dei reagenti, chiamato livello di punto zero, e il livello di punto zero dei prodotti, e questa corrisponde all'energia di dissociazione del legame a 0 K misurata sperimentalmente).

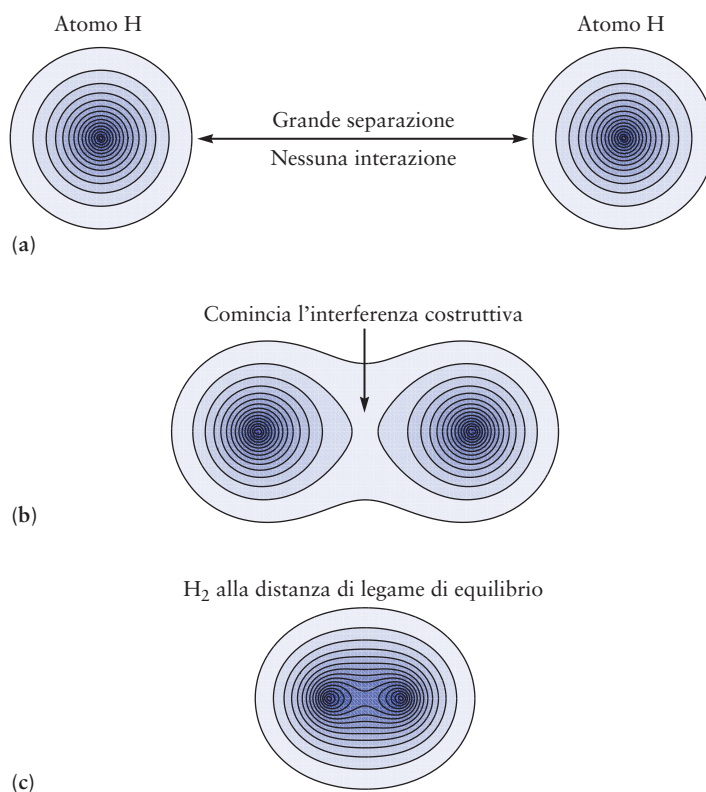
Il significato di questa curva è assai più complesso della semplice descrizione che ne è stata fatta per presentarla. Ciascun atomo contiene un protone ed un elettrone. Ciascuna di queste quattro particelle interagisce con ognuna delle altre per effetto di forze elettrostatiche descritte dalla legge di Coulomb (si veda la Figura 3.19) e tutti questi contributi devono essere inclusi nell'energia potenziale dei due atomi. Tuttavia, le coordinate nel diagramma riportato nella Figura 6.1 rappresentano solo la distanza tra i due protoni e non descrivono gli elettroni.

La sequenza di eventi rappresentata nella Figura 6.2 mostra invece cosa accade agli elettroni. Quando i due atomi si avvicinano l'uno all'altro, le rispettive densità elettroniche si sovrappongono e danno luogo alla formazione di una nuova densità elettronica caratteristica della molecola. Poiché gli elettroni si comportano come onde, le funzioni d'onda elettroniche dei due atomi possono dar luogo ad un'interferenza costruttiva o distruttiva. Se l'interferenza è costruttiva, la densità elettronica nella regione internucleare aumenta. Il risultato netto di questa aumentata densità di carica negativa tra i nuclei è quello di un'azione attrattiva tra i nuclei stessi, che si oppone alle repulsioni coulombiane reciproche, portandoli a raggiungere una posizione di equilibrio.

In effetti, la curva della Figura 6.1 rappresenta la *funzione di energia potenziale effettiva* per i due protoni nella molecola, in funzione della loro distanza. Questa funzione di energia potenziale effettiva include diversi contributi: (a) le repulsioni coulombiane tra i protoni; (b) le repulsioni coulombiane tra gli elettroni; (c) le attrazioni coulombiane tra elettroni e protoni; (d) le energie cinetiche degli elettroni. I contributi degli elettroni sono stati, in certo qual modo, mediati e le loro coordinate non figurano nella curva di energia potenziale effettiva. La

FIGURA 6.2 Densità di probabilità di trovare un elettrone nella molecola H_2 , a tre diverse distanze internucleari: (a) $8a_0$, (b) $3.5a_0$ e (c) $1.4a_0$. Alla distanza di legame d'equilibrio (c) si nota una notevole presenza di densità elettronica tra i nuclei.

(Per gentile concessione di Chad Heaps, David A. Mazziotti, Università di Chicago).



funzione di energia potenziale effettiva determina la stabilità della molecola (fornisce la profondità della buca di potenziale rispetto agli atomi isolati), la struttura della molecola (definendo la distanza di legame all'equilibrio), le vibrazioni della molecola (definendo la forza che determina i moti relativi dei due nuclei). Se trovassimo un modo per prevedere la curva di energia potenziale effettiva in funzione della distanza tra i due nuclei, potremmo conoscere tutte le proprietà strutturali della molecola stessa.

La costruzione di tale curva può essere fatta con la descrizione quantomeccanica del legame chimico. Questa teoria attribuisce un preciso significato alla curva dell'energia potenziale effettiva e fornisce anche un modo per calcolarla. La descrizione quantomeccanica del legame chimico ha pertanto enormi potenzialità predittive. Essa consente di prevedere se una particolare molecola possa esistere e, qualora esista, quali siano la sua struttura e le sue proprietà.

La definizione di curva dell'energia potenziale effettiva per una molecola e il metodo di ricavarla sono il risultato dell'approssimazione di Born-Oppenheimer, che rappresenta la base per il calcolo delle strutture molecolari in meccanica quantistica. Vediamo ora come ottenere la curva di energia potenziale effettiva e come utilizzarla.

6.1.1 L'approssimazione di Born-Oppenheimer: nuclei lenti, elettroni veloci

Il metodo di approssimazione di Born-Oppenheimer fu sviluppato nel 1927 dai fisici Max Born (tedesco) e J. Robert Oppenheimer (americano), appena un anno dopo che Schrödinger aveva presentato la sua trattazione dell'atomo di idrogeno. Born e Oppenheimer considerarono che, poiché i nuclei sono molto più pesanti degli elettroni (la massa del protone è 1836 volte la massa dell'elettrone), essi nelle molecole si muovono molto più lentamente degli elettroni. Ciò consente di dividere il problema della descrizione dettagliata della molecola in due parti.

(A) Si considerino i nuclei immobili in alcune specifiche posizioni. (Per la molecola H_2 nella Figura 6.1 questo significa fissare un dato valore di R_{AB}). Si può risolvere l'equazione di Schrödinger per gli elettroni che si muovono intorno ai due nuclei fissi ed ottenere i livelli permessi di energia quantizzata, E_{el} , e le funzioni d'onda, ψ_{el} , per il moto gli elettroni. (Per H_2 , con due elettroni, questo implica il ricorso a sei coordinate spaziali per descrivere le posizioni di entrambi gli elettroni nello spazio tridimensionale). Quindi, si immagini di muovere i nuclei di poco e di ripetere il calcolo per la nuova posizione dei nuclei. L'equazione di Schrödinger per questo problema elettronico include l'energia cinetica degli elettroni, l'attrazione coulombiana di entrambi gli elettroni con entrambi i nuclei, la repulsione coulombiana tra gli elettroni e la repulsione coulombiana tra i nuclei (alle loro posizioni fisse, cioè alla distanza R , o R_{AB} nella Figura 6.1, per H_2), per cui l'unico termine non considerato è l'energia cinetica dei nuclei. Quindi (B) si usi l'energia risultante E_{el} per risolvere l'equazione $\mathcal{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}$ per ottenere l'energia potenziale effettiva per il moto dei nuclei. La soluzione di energia più bassa per E_{el} ad ogni posizione internucleare fissa fornisce $V(R)$ mostrato nella Figura 6.1, cioè l'energia potenziale effettiva in funzione della distanza internucleare di H_2 . Questo ci fornisce l'energia di dissociazione del legame e la distanza di legame d'equilibrio. Usando questa funzione di energia potenziale e l'energia cinetica per il moto dei nuclei (che precedentemente abbiamo trascurato) possiamo scrivere e risolvere una equazione di Schrödinger per il moto nucleare. Le funzioni d'onda risultanti per i nuclei e le energie corrispondenti ci forniscono le energie permesse per il moto vibrazionale (si veda la Figura 12.23 e il Paragrafo 20.3) e quello rotazionale (Paragrafo 20.3) della molecola.

L'approssimazione di Born-Oppenheimer suggerisce una nuova interpretazione di come gli elettroni sono distribuiti nelle molecole. Piuttosto che coppie elettroniche localizzate, come nelle rappresentazioni di Lewis, i modelli presentano gruppi di elettroni che si muovono rapidamente nell'intorno di nuclei, a loro volta in movimento lento, e definiscono una distribuzione di densità elettronica, secondo quanto previsto dalla meccanica quantistica. Questa distribuzione tiene unita la molecola con angoli e lunghezze di legame fissi.

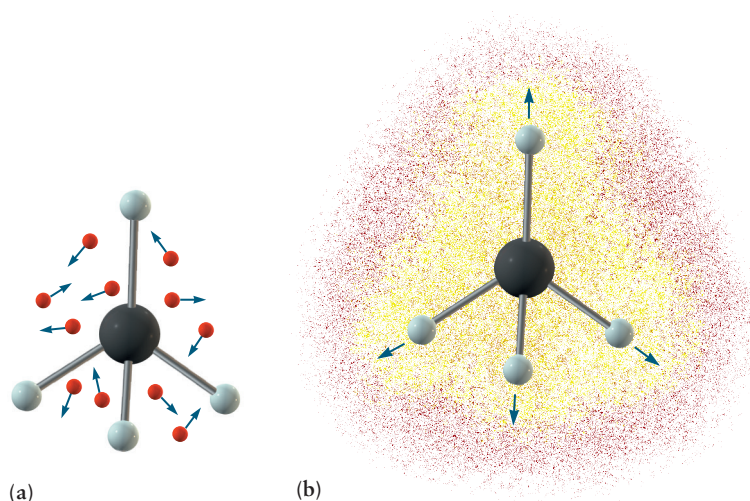


FIGURA 6.3 Rappresentazione schematica dell'approssimazione di Born-Oppenheimer per il metano. (a) Si assume che i nuclei siano in posizioni fisse che corrispondono alle loro distanze di legame di equilibrio, mentre gli elettroni si muovono rapidamente intorno ad essi. Le funzioni d'onda e i valori permessi di energia per gli elettroni si calcolano in corrispondenza delle diverse posizioni possibili dei nuclei. (b) I valori permessi di energia calcolati come descritto in (a), considerando anche le repulsioni internucleari, concorrono a definire le funzioni dell'energia potenziale effettiva che governa i moti relativi dei nuclei nella molecola, come accade per i moti vibrazionali. La densità elettronica calcolata in (a) è mostrata con sfumature di rosso per indicare densità elettroniche tra 11×10^{-3} e $16.5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$ che virano al giallo per densità elettroniche maggiori di $16.5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$.

L'approssimazione di Born-Oppenheimer è applicabile anche a molecole poliatomiche, ma la descrizione si complica rapidamente all'aumentare del numero di atomi richiedendo l'utilizzo di spazi multidimensionali. Questa descrizione è illustrata schematicamente per la molecola di metano, CH_4 (5 nuclei e 10 elettroni) in Figura 6.3. Per i calcoli della parte (A) del procedimento descritto, le 15 coordinate nucleari sono tenute volta per volta costanti, mentre le 30 coordinate per gli elettroni sono le variabili. Tutti gli elettroni, sia quelli di valenza che quelli di "core", di tutti gli atomi vengono considerati in questi calcoli. Questo significa che l'equazione di Schrödinger per la parte (A) ha trenta variabili indipendenti. La risultante ψ_{el} al quadrato fornisce la densità elettronica della molecola di metano mostrata in Figura 6.3b. La corrispondente energia E_{el} è l'energia potenziale V , che, nel metano, è funzione di 3(5)-6 angoli di legame e distanze internucleari. Questo potenziale effettivo regola il moto nucleare (vibrazioni e rotture di legame).

Oggi i chimici dispongono di software assai sofisticati per effettuare calcoli di questo tipo, anche per molecole di grandi dimensioni. Le funzioni di energia potenziale effettiva vengono rappresentate graficamente attraverso opportune sezioni delle superfici multidimensionali che descrivono non solo le vibrazioni dei legami esistenti, ma anche la dinamica e la cinetica dei processi di rottura di vecchi legami e la formazione di nuovi legami, al fine di prevedere così la reattività chimica.

L'approssimazione di Born-Oppenheimer è stata una conquista importante della scienza. È nata come una semplificazione matematica per la risoluzione dell'equazione di Schrödinger per una molecola e si è trasformata poi in uno strumento formidabile per la descrizione del legame chimico. Ancora più rilevante è il fatto che l'approssimazione deriva dalla constatazione fisica che la massa del protone è circa 2000 volte maggiore di quella degli elettroni e pertanto i nuclei devono muoversi molto lentamente rispetto agli elettroni molto più veloci.

Anche se la maggior parte dei chimici non si troverà mai a studiare nei dettagli l'approssimazione di Born-Oppenheimer, dovrà sicuramente essere consapevole della sua importanza scientifica e delle sue conseguenze: essa infatti non solo fornisce un metodo per la determinazione della curva di energia potenziale

effettiva di una molecola, ma definisce anche la strategia generale, valida per la determinazione di questa funzione per qualsivoglia molecola.

Nella restante parte del Capitolo 6 saranno introdotti diversi metodi per costruire le funzioni d'onda approssimate che descrivono la distribuzione della densità elettronica intorno ai nuclei di una molecola. In ognuno di essi sarà determinata la curva dell'energia potenziale effettiva e si cercherà di utilizzarla per interpretare e predire la struttura molecolare dalle funzioni d'onda approssimate.

6.2 Orbitali molecolari esatti per la molecola più semplice: H_2^+

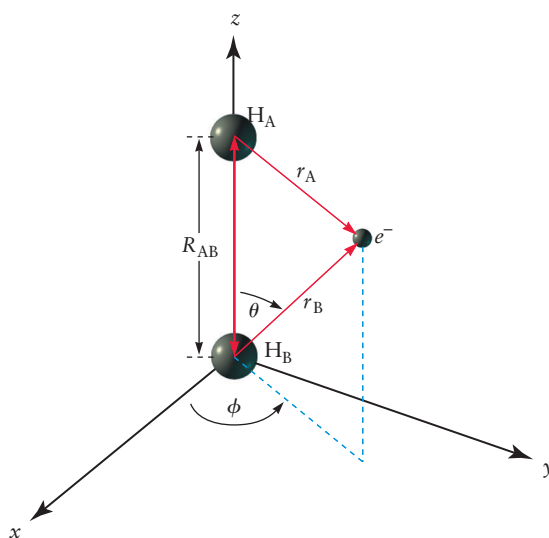
Prima di cominciare a costruire orbitali molecolari approssimati per le molecole più comuni, può essere utile esaminare brevemente la sola molecola le cui funzioni d'onda elettroniche possono essere risolte in forma esatta dalla meccanica quantistica.

Lo ione molecolare dell'idrogeno contiene un singolo elettrone legato a due protoni. È una specie stabile ma altamente reattiva, prodotta mediante scariche elettriche dall' H_2 gassoso. La sua lunghezza di legame è di 1.06 \AA e la sua energia di dissociazione D_e in H ed H^+ è di $2.79 \text{ eV} = 269 \text{ kJ mol}^{-1}$. La similitudine tra questi valori e quelli di molecole più conosciute (si veda Capitolo 3) suggerisce che la soluzione quantistica esatta per H_2^+ possa concorrere ad una maggiore comprensione del legame chimico ed essere di supporto quindi alla descrizione di molecole più complesse. Nel risolvere l'equazione di Schrödinger per H^+ , saranno introdotte notazioni e terminologie essenziali per guidare le necessarie approssimazioni per molecole più complesse. Le soluzioni per H_2^+ consentono anche di introdurre una notazione e una terminologia essenziali per la descrizione quantistica del legame covalente in molecole più grandi.

Lo ione molecolare dell'idrogeno è rappresentato in Figura 6.4. I due nuclei, contrassegnati con A e B, sono separati dalla distanza R_{AB} lungo l'asse internucleare, che per convenzione viene scelto coincidente con l'asse z . L'elettrone si trova a distanza r_A dal nucleo A ed a distanza r_B dal nucleo B. L'angolo ϕ descrive la sua posizione intorno all'asse internucleare. Per un dato valore di R_{AB} , risulta più conveniente specificare la posizione dell'elettrone con i valori (r_A, r_B, ϕ) invece delle coordinate (x, y, z) , in quanto i primi rispecchiano la simmetria naturale del sistema. L'energia potenziale del sistema è data da:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B}\right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{R_{AB}}\right) = V_{\text{en}} + V_{\text{nn}} \quad [6.1]$$

FIGURA 6.4 Coordinate per lo ione molecolare H_2^+ . I due nuclei sono posti lungo l'asse z , separati dalla distanza internucleare R_{AB} . I vettori \vec{r}_A e \vec{r}_B mostrati in figura hanno lunghezze r_A e r_B , che sono le distanze dell'elettrone dai nuclei A e B, rispettivamente; r_A e r_B sono comprese tra 0 e ∞ . L'angolo θ dipende da r_A , r_B e R_{AB} , in base alla legge dei coseni; esso non compare esplicitamente nel calcolo. L'angolo ϕ è compreso tra 0 e 2π .



I primi due termini dell'Equazione 6.1 rappresentano l'attrazione tra l'elettrone e i due nuclei, V_{en} , mentre l'ultimo termine rappresenta la repulsione tra la coppia di protoni, V_{nn} . Per ogni combinazione di valori di r_A e r_B l'energia potenziale ha lo stesso valore a tutti i valori dell'angolo ϕ . In altri termini, l'energia potenziale ha simmetria cilindrica intorno all'asse R_{AB} , e l'angolo ϕ non figura nell'equazione dell'energia potenziale.

A prima vista, sembrerebbe possibile utilizzare per questa molecola una trattazione quantistica analoga a quella già descritta per l'atomo di idrogeno (per le soluzioni si veda il Paragrafo 5.1). È stato aggiunto un protone e la simmetria del sistema è passata da sferica a ellissoidale. Si è aggiunta una nuova variabile R_{AB} , la distanza internucleare che è la lunghezza di legame della molecola. Poiché non c'è una soluzione esatta che descriva il moto di tutte e tre le particelle, usiamo l'approssimazione di Born-Oppenheimer (descritta nel Paragrafo 6.1). Si assume che R_{AB} sia mantenuto fisso al valore della lunghezza di legame all'equilibrio, e si trova $\psi_{\text{el}}(r_A, r_B, \phi; R_{AB})$, la *funzione d'onda elettronica* per l'elettrone intorno ai nuclei fissi. Il punto e virgola all'interno delle parentesi indica che le coordinate nucleari sono tenute fisse come un *parametro* (per adesso alla lunghezza di legame d'equilibrio di 1.06 Å); invece, le coordinate elettroniche possono variare liberamente mentre cerchiamo la soluzione per ψ_{el} . Poiché l'energia potenziale è la stessa per tutti i valori dell'angolo ϕ , le coordinate angolari influenzeranno la forma dell'orbitale molecolare ma non i livelli energetici dell'elettrone, così come gli angoli (θ, ϕ) in Figura 5.1 contribuivano a determinare la forma degli orbitali dell'atomo di idrogeno ma non i suoi livelli energetici. Pertanto, l'angolo ϕ sarà omissso nelle equazioni che si riferiscono a H_2^+ .

La funzione d'onda elettronica ψ_{el} è il cuore del legame chimico, poiché il suo quadrato fornisce la densità di probabilità di trovare gli elettroni in una certa posizione rispetto ai nuclei. Per ottenere ψ_{el} per H_2^+ si risolve l'equazione di Schrödinger per l'elettrone applicando le stesse metodologie viste nel Paragrafo 5.1 per l'atomo di idrogeno. Si impone che la soluzione sia una funzione continua, a valore singolo e finita in tutte le regioni dello spazio, così il suo quadrato è una funzione di probabilità ben definita. Si impongono anche condizioni al contorno che garantiscano che la soluzione descriva uno stato legato dell'elettrone (ψ_{el} deve tendere a 0 quando $r_A \rightarrow \infty$ e $r_B \rightarrow \infty$). Si trova così che esistono soluzioni solo quando l'energia totale e la componente del momento angolare lungo l'asse di legame sono quantizzate. L'insieme completo dei numeri quantici è più esteso di quello per l'atomo di idrogeno, e non sarà discusso qui.

6.2.1 Funzioni d'onda elettroniche per H_2^+

È importante sottolineare che le funzioni d'onda ψ_{el} sono soluzioni matematicamente esatte. A causa della loro simmetria ellissoidale, non sono combinazioni di semplici funzioni esponenziali e polinomiali facilmente manipolabili, come nel caso dell'atomo di idrogeno. Per questo motivo, queste soluzioni si rappresentano e interpretano in forma grafica.

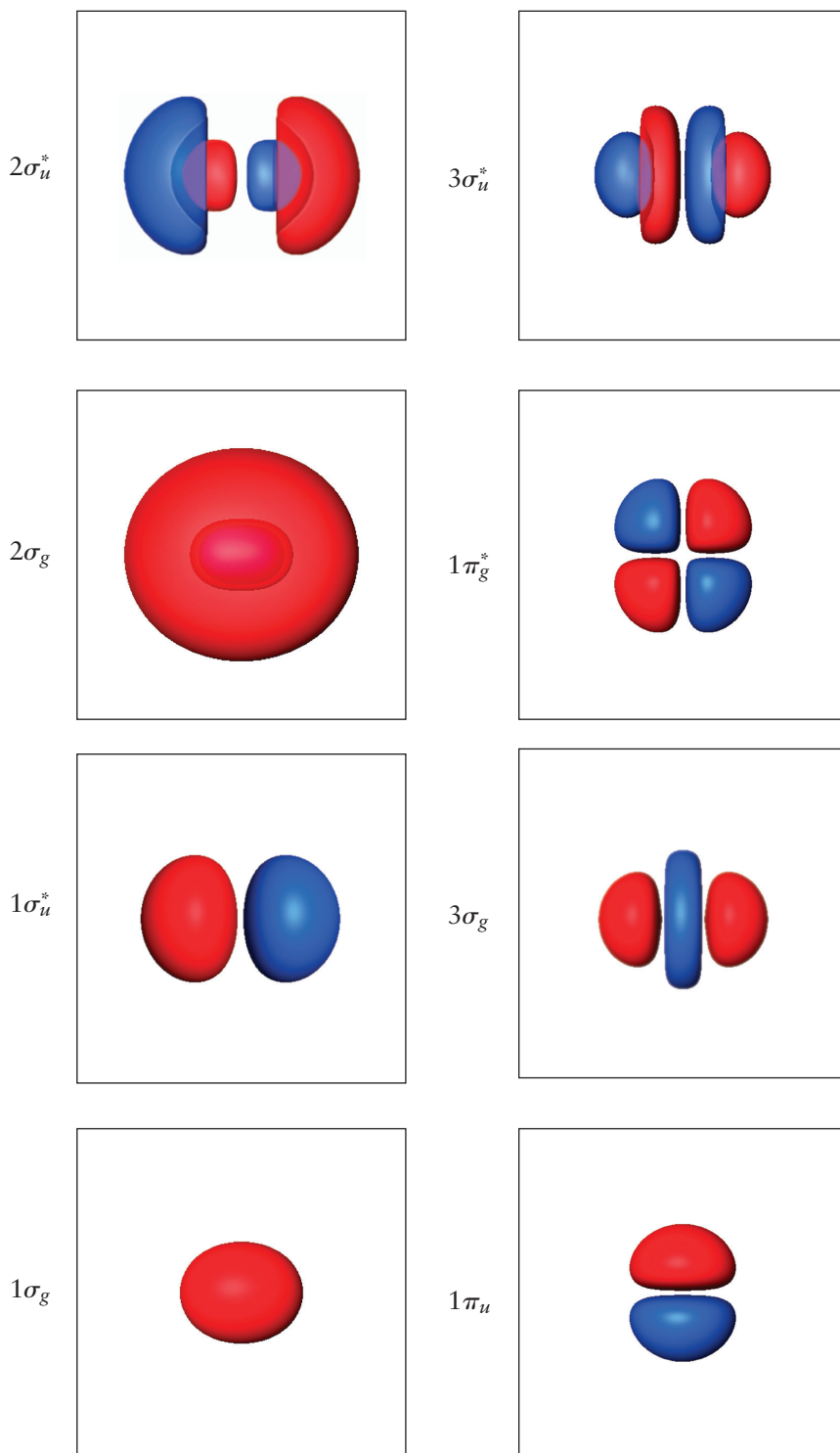
Le prime otto funzioni d'onda, a partire dallo stato fondamentale, sono rappresentate in Figura 6.5. Queste sono rappresentate usando le stesse coordinate della Figura 6.4 (ma con gli assi ruotati per cui l'asse z è orizzontale), in cui i due protoni si trovano allineati lungo l'asse z alla distanza sperimentale di legame R_{AB} per H_2^+ pari a 1.06 Å. Ciascuna funzione d'onda è illustrata rappresentando una isosuperficie che comprende tutti i punti nello spazio tridimensionale in cui la funzione d'onda ha un valore uguale a ± 0.1 del suo valore massimo. Le regioni che corrispondono ad ampiezze positive sono rappresentate in rosso e le regioni ad ampiezza negativa in blu. Questa è la stessa convenzione adottata per rappresentare gli orbitali atomici nel Capitolo 5.

Ciascuna funzione d'onda è contrassegnata da quattro simboli. Analogamente ai numeri quantici riportati come pedice negli orbitali atomici dell'idrogeno, questi simboli sintetizzano le caratteristiche di ciascuna funzione d'onda in termini di energia e di forma. In particolare, forniscono informazioni sulla forma e simmetria della funzione d'onda, nonché sulla corrispondente densità di probabilità di trovare l'elettrone. Essi aiutano a comprendere come la densità di probabilità

FIGURA 6.5 Funzioni d'onda per i primi otto livelli energetici per lo ione molecolare H_2^+ , calcolati esattamente dalla meccanica quantistica. I due nuclei si trovano lungo l'asse z , nel piano del foglio. Le regioni di ampiezza positiva e negativa sono colorate in rosso e blu, rispettivamente. Ciascun orbitale è contrassegnato da simboli, come spiegato nel testo. Le immagini sono isosuperfici corrispondenti a valori uguali a ± 0.1 dell'ampiezza massima. $1\sigma_g$ rappresenta lo stato fondamentale, e le energie aumentano nell'ordine:

$$1\sigma_g < 1\sigma_u^* < 2\sigma_g < 2\sigma_u^* < 1\pi_u < 3\sigma_g < 1\pi_g^* < 3\sigma_u^*.$$

(Per gentile concessione di Mr Hatem Helal e Prof. William A. Goddard III, California Institute of Technology, e Dr Kelly P. Gaither, University of Texas at Austin).



elettronica si sia modificata rispetto a quella sferica dell'atomo di H , a causa della presenza di un secondo nucleo e della distanza internucleare nella molecola.

Il numero intero è un indice progressivo associato alle energie delle funzioni d'onda di ciascun tipo di simmetria. Per esempio, $1\sigma_g$ è la prima (la più bassa nella scala delle energie) delle funzioni d'onda σ_g , mentre $2\sigma_u^*$ ha il secondo più basso valore di energia delle funzioni d'onda σ_u , e $1\pi_u$ ha il più basso valore di energia delle funzioni d'onda π_u . Il numero intero, indice di energia, è l'analogo del numero quantico principale n per gli orbitali atomici. All'aumentare del valore di questo indice per ciascun tipo di simmetria, il numero di nodi lungo l'asse internucleare cresce.

La lettera greca indica come l'ampiezza della funzione d'onda sia distribuita intorno all'asse internucleare. La lettera σ indica che l'ampiezza ha simmetria

cilindrica intorno all'asse internucleare; una sezione trasversale dell'orbitale con un piano perpendicolare all'asse internucleare è un disco. La lettera π indica che la funzione d'onda ha un piano nodale che contiene l'asse internucleare. Una sezione trasversale perpendicolare all'asse mostra un nodo sull'asse con un'ampiezza di fase positiva da una parte dell'asse e un'ampiezza di fase negativa dall'altra. Queste proprietà scaturiscono dal momento angolare dell'elettrone nel suo moto intorno all'asse internucleare, e ricordano gli orbitali atomici s e p . Un elettrone descritto da una funzione d'onda σ non ha una componente di momento angolare lungo l'asse e pertanto può avvicinarsi all'asse. Un elettrone descritto da una funzione π ha una componente di momento angolare lungo l'asse diversa da zero e, pertanto, non può avvicinarsi all'asse.

Il pedice, g o u , descrive come la funzione d'onda cambia quando si inverte il punto di osservazione rispetto al centro della molecola. Immaginiamo le coordinate cartesiane con la loro origine al centro della molecola, e confrontiamo la funzione d'onda nei punti (x, y, z) e $(-x, -y, -z)$. Se il segno della funzione d'onda è lo stesso nei due punti, la funzione è chiamata simmetrica e contrassegnata con la lettera g , dal tedesco *gerade* (pari). Se il segno della funzione d'onda in questi due punti è opposto, è chiamata antisimmetrica e contrassegnata dalla lettera u , dal tedesco *ungerade* (dispari). Il segno della funzione d'onda è critico perché determina se, quando c'è sovrapposizione nello spazio con un'altra funzione d'onda atomica o molecolare, le due funzioni d'onda interferiscono in maniera costruttiva o distruttiva (si veda Capitolo 4) durante la formazione di un legame chimico.

Infine, si esamini il comportamento della funzione d'onda quando il punto di osservazione è riflesso attraverso un piano perpendicolare all'asse internucleare passante per il centro della molecola. Se la funzione d'onda cambia segno nella riflessione, è contrassegnata con l'apice *. Se non cambia segno per effetto della riflessione, non viene aggiunto alcun simbolo. Ciascuna funzione contraddistinta dall'asterisco ha un nodo sull'asse internucleare in corrispondenza del centro della molecola, il che significa che ha una densità elettronica pari a zero in quel punto. Si vedrà in seguito che questi nodi al centro della molecola hanno un significato particolare nella descrizione del legame chimico. (Si noti che in una molecola biatomica eteronucleare, la densità elettronica non è suddivisa equamente tra i due atomi, per cui non c'è un piano di simmetria perpendicolare all'asse internucleare tra i due atomi; pertanto la superficie nodale attraverso la quale la funzione d'onda cambia da positiva a negativa è più vicina a un atomo, ma l'asterisco è comunque utilizzato come contrassegno).

Ciascuna di queste funzioni d'onda monoelettroniche esatte è chiamata **orbitale molecolare**, così come sono chiamati orbitali atomici le funzioni d'onda monoelettroniche esatte per l'atomo di idrogeno. Gli MO esatti rivestono un ruolo fondamentale nella descrizione quantomeccanica del legame chimico. Per saperne di più sui MO esatti, la Figura 6.55 nel Paragrafo 6.13 (di approfondimento) offre ulteriori spiegazioni.

ESEMPIO 6.1

Nel Paragrafo 5.1 gli orbitali atomici di H sono stati classificati in base al loro numero di nodi angolari (ciascuno definito da un piano) e di nodi radiali (ciascuno definito da una superficie sferica). Come è possibile estendere quella descrizione agli orbitali molecolari di H_2^+ ?



QR6.1
Soluzione dell'Esempio 6.1

Esercizi correlati: 1-3

Chimica Moderna

di Oxtoby • Gillis • Butler

Accedi all'ebook e ai
contenuti digitali

➤ Espandi le tue risorse

➤ con un libro che **non pesa** e si **adatta**
alle dimensioni del tuo **lettore**



All'interno del volume il **codice personale** e le istruzioni per accedere alla versione **ebook** del testo e agli ulteriori servizi.
L'accesso alle risorse digitali è **gratuito** ma limitato a **18 mesi dalla attivazione del servizio**.

